

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212301

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
A61F 5/44
A61F 13/15
A61F 13/49
A61F 13/53
B01J 20/26
B01J 20/30
// C08L 29:04
C08L 33:00

(21)Application number : 2001-322103

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2001

(72)Inventor : IKEUCHI HIROYUKI
TAKEI KAZUO
HARADA NOBUYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000323239 Priority date : 23.10.2000 Priority country : JP

(54) WATER ABSORBENT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water absorbent excellent in water absorption rate under pressurization or no pressurization, highly safe for the skin and the like and suitable for medical supplies, and to provide a method for producing the absorbent.

SOLUTION: This water absorbent comprises a water absorbent resin powder (A) whose surface is at least partially covered with a coating film comprising an adduct of a polyamine compound (B) and an olefinic double bond-bearing compound (C). The other objective method for producing the water absorbent comprises adding the polyamine and the olefinic double bond-bearing compound (C) to the water absorbent resin powder (A) and making an addition reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Japanese Publication for Unexamined Patent
Application No. 212301/2002 (*Tokukai* 2002-212301)**

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to all of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[CLAIMS]

[CLAIM 1] Water absorbent agent characterised in that at least part of surface of water-absorbent resin particles (A) is a coating film made of an adduct including a multivalent amine compound (B) and a compound (C) having an olefinic double bond

[CLAIM 2] The water absorbent agent as set forth in claim 1, wherein the compound (C) having the olefinic double bond, have α,β -unsaturated conjugate bases.

[CLAIM 3] The water absorbent agent as set forth in claim 1 or 2, wherein absorbency under pressure of 2.07kPa is 20g/g or more.

[CLAIM 4] A method for producing a water absorbent

agent, comprising the step of:

adding a multivalent amine compound (B) and a compound (C) having an olefinic double bond to (A), so as to subject (A), (B), and (C) to an addition reaction.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212301

(P2002-212301A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 J 3/12	CEY	C 0 8 J 3/12	CEYZ 3 B 0 2 9
	CEX		CEX 4 C 0 0 3
A 6 1 F 5/44		A 6 1 F 5/44	H 4 C 0 9 8
13/15		B 0 1 J 20/26	D 4 F 0 7 0
13/49		20/30	4 G 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-322103(P2001-322103)
(22) 出願日 平成13年10月19日 (2001.10.19)
(31) 優先権主張番号 特願2000-323239(P2000-323239)
(32) 優先日 平成12年10月23日 (2000.10.23)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者 池内 博之
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72) 発明者 竹井 一男
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72) 発明者 原田 信幸
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 加圧下および無加圧下における吸水倍率に優れ、しかも皮膚等への安全性が高い、衛生材料に好適な吸水剤およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子 (A) の表面の少なくとも一部が、多価アミン化合物 (B) とオレフィン性二重結合を有する化合物 (C) との付加体からなるコーティング膜で被覆されてなる。本発明の吸水剤の製造方法は、吸水性樹脂粒子 (A) に多価アミン化合物 (B) とオレフィン性二重結合を有する化合物 (C) とを添加し、付加反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸水性樹脂粒子（A）の表面の少なくとも一部が、多価アミン化合物（B）とオレフィン性二重結合を有する化合物（C）との付加体からなるコーティング膜で被覆されてなる、吸水剤。

【請求項 2】 前記オレフィン性二重結合を有する化合物（C）が α 、 β -不飽和共役性基を有する化合物である、請求項 1 に記載の吸水剤。

【請求項 3】 2.07 kPa 加圧下吸水倍率が 20 g/g 以上である、請求項 1 または 2 に記載の吸水剤。

【請求項 4】 吸水性樹脂粒子（A）に多価アミン化合物（B）とオレフィン性二重結合を有する化合物（C）とを添加し、付加反応させる、吸水剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加圧下および無加圧下における吸水倍率に優れる吸水剤およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし吸水性樹脂（吸水剤）が幅広く使用されている。従来から、吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【0003】 このような衛生材料に用いられる吸水性樹脂は、実際には荷重に耐えて尿などを吸収する必要があることから、単に無加圧下での吸収倍率（無荷重状態での吸収量）に優れるだけでなく、加圧下での吸収倍率（荷重下での吸収量）にも優れることが要求される。前記従来の吸水性樹脂において、加圧下での吸収倍率を向上させるには、架橋度を高めることが有効である。しかし、例えば共重合性架橋剤の使用量を増やすなどして、均一に架橋度（内部架橋密度）を上げた場合、加圧下での吸収倍率は向上するものの、無加圧下での吸収倍率の低下を招くこととなり、結局、加圧下での吸収倍率の向上にも限界が生じてくる。

【0004】 この問題を解決する方法として、吸水性樹脂内部の架橋度を小さくして無加圧下吸水倍率を保持させ、同時に、例えば吸水性樹脂の有するカルボン酸と反応する官能基を少なくとも 2 個有する架橋剤で吸水性樹脂粒子の表面近傍を架橋して架橋度を大きくする、いわゆる表面架橋の方法が提案されている。しかし、従来の表面架橋方法では、表面架橋を行う際に架橋剤が吸水性樹脂粒子の比較的内部にまで浸透することがあり、結果として均一架橋（内部架橋）ほどではないにしろ粒子内

部まで架橋されるため、無加圧下吸水倍率の低下を充分に防ぐことはできていなかった。

【0005】 そこで、前記の表面架橋方法を改良したものとして、一定の水を含水させた吸水性樹脂含水物に、反応性基を有する親水性ポリマーおよび前記反応性基と反応しうる官能基を 2 個以上有する架橋剤を所定量添加混合し、加熱反応させることにより、吸水性樹脂の表面近傍に親水性ポリマーの一部が架橋されたコーティングを形成する方法が、特開平 8-53550 号公報に報告されている。この方法によれば、効率よく親水性ポリマーをコーティングするために、吸水性樹脂に一定量以上の水分を含有させる必要があるのであるが、表面架橋時の吸水性樹脂の含水量が多いと、無加圧下の吸水倍率、加圧下の吸水倍率ともに低下する傾向があり、十分に満足しうる性能は得られていなかった。また、前記方法によれば、架橋剤としてグリシジル化合物を使用しているのであるが、グリシジル化合物は皮膚刺激性が比較的に強いので、残存すると、皮膚と直接接触する可能性のある衛生材料の吸水剤として用いる場合には、安全性が懸念されるという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、加圧下および無加圧下における吸水倍率に優れ、しかも皮膚等への安全性が高い、衛生材料に好適な吸水剤およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った。その結果、多価アミン化合物（B）とオレフィン性二重結合を有する化合物（C）との付加反応により、吸水性樹脂粒子（A）を被覆するコーティング膜を形成しうることを見だし、本発明を完成した。

【0008】 すなわち、本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子（A）の表面の少なくとも一部が、多価アミン化合物（B）のオレフィン性二重結合を有する化合物（C）への付加体からなるコーティング膜で被覆されてなる。

【0009】 本発明の吸水剤の製造方法は、吸水性樹脂粒子（A）に多価アミン化合物（B）とオレフィン性二重結合を有する化合物（C）とを添加し、付加反応させる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】 本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子（A）に多価アミン化合物（B）とオレフィン性二重結合を有する化合物（C）とを添加して吸水性樹脂粒子（A）の表面で付加反応させることにより得ることができる。より詳しくは、本発明の吸水剤は、多価アミン化合物（B）と前記化合物（C）との付加反応、好ましくはマイケル付加反応によって、吸水性樹脂粒子（A）の表面

の少なくとも一部を被覆するコーティング膜を形成することにより得られるものである。

【0012】本発明における吸水性樹脂粒子(A)とは、水膨潤性、水不溶性架橋重合体のことであり、また、本発明における吸水剤とは、該吸水性樹脂を主成分(好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上)とする改質(好ましくは表面改質)された吸水性樹脂のことである。本発明では、従来から使用されている吸水性樹脂の粒子を使用することができ、例えば、イオン交換水中において50倍から1000倍という多量の水を吸収し、アニオン性、ノニオン性、カチオン性のヒドロゲルを形成する従来公知の架橋重合体(吸水性樹脂)か、あるいは、必要に応じて該重合体を乾燥し、乾燥の前および/または後に通常粉碎して得られたものが挙げられる。また、本発明の水不溶性の上記架橋重合体とは、該吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が、好ましくは40重量%以下、より好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが用いられる。

【0013】前記吸水性樹脂としては、具体的には、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げることができる。

【0014】上記吸水性樹脂の中でも、カルボキシル基を有するものの1種またはその混合物が好ましく、典型的には、アクリル酸および/またはその塩(中和物)を主成分とする単量体成分を重合・架橋することにより得られる重合体(水膨潤性ポリアクリル酸(塩)架橋体)である。前記アクリル酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を例示することができる。このような吸水性樹脂としては、その構成単位としてアクリル酸0モル%~50モル%およびアクリル酸塩100モル%~50モル%(但し、両者の合計量は100モル%とする)の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸10モル%~40モル%およびアクリル酸塩90モル%~60モル%(但し、両者の合計量は100モル%とする)の範囲にあるものがより好ましい。また、上記塩を形成させるための架橋重合体の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよいが、重合体の状態で中和を行うと可溶分が少なくなるという利点を有するものの、中和にかなりの長時間を要するため、

生産コストの点からは重合前の単量体の状態で中和を行う方が好ましい。

【0015】上記の好ましい吸水性樹脂の主成分となる重合体を得る際の単量体成分としては、必要に応じて、前記アクリル酸(塩)以外の単量体を含有していてもよい。アクリル酸(塩)以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体およびその塩;アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。なお、これらアクリル酸(塩)以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸(塩)以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸およびその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下とする。前記アクリル酸(塩)以外の単量体をこの割合で用いることにより、最終的に得られる吸水剤の吸収特性がより一層向上すると同時に、吸水剤をより一層安価に得ることができる。

【0016】上記の好ましい吸水性樹脂の主成分となる重合体を得るために前記単量体成分を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの通液性の観点から、前記単量体成分を水溶液とすることによる水溶液重合または逆相懸濁重合が好ましく、特に水溶液重合が好ましい。なお、単量体成分を水溶液とする場合の該水溶液(以下、単量体水溶液と称する)中の全単量体の濃度は、特に限定されるものではないが、10重量%~70重量%の範囲内が好ましく、20重量%~60重量%の範囲内がさらに好ましい。また、水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は特に限定されるも

のではない。

【0017】水溶液重合の方法としては、双腕型ニター中で単量体水溶液を、得られる含水ゲルを砕きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体水溶液を供給し、重合して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。

【0018】前記重合を開始させる際には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は、通常、0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.1モル%とするとよい。重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、得られる重合体中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる重合体中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

【0019】前記重合を開始させる際には、さらに、前記重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0020】前記重合を開始させる際には、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、同時に前記重合開始剤を併用することもできる。

【0021】なお、前記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、15~130℃の範囲が好ましく、20~110℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、単量体成分や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

【0022】前記吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に2個以上の重合性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させたものがさらに好ましい。

【0023】内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルローブプロントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキシド変性トリメ

チロールプロバントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。なお、これら内部架橋剤の使用量は、前記単量体成分に対して、0.005~2モル%の範囲内であることが好ましく、0.02~0.5モル%の範囲内とすることがより好ましく、0.04~0.2モル%の範囲内とすることがさらに好ましい。内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合や2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。前記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、内部架橋剤を、前記単量体成分の重合前、あるいは重合途中、あるいは重合後、あるいは中和後に、反応系に添加するようにすればよい。また、内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0024】なお、前記重合に際しては、反応系に、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；キレート剤；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤；等を添加してもよい。

【0025】吸水性樹脂が前述の水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉碎して、吸水性樹脂粒子(A)とすればよい。

【0026】本発明における吸水性樹脂粒子(A)としては、吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは12重量%以下、特に好ましくは10重量%以下のものが用いられる。

【0027】本発明における吸水性樹脂粒子(A)の含水率は、特に限定されないが、好ましくは0.1重量%以上40重量%未満、より好ましくは0.2重量%以上20重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以上10重量%以下、最も好ましくは7重量%以下とするのが

よい。

【0028】本発明の吸水性樹脂粒子（A）の形状は、特に制限されるものではなく、例えば、球状、りん片状、不定形状のいずれでもよい。また、吸水性樹脂粒子（A）の粒子の大きさは、通常、重量平均粒径（篩で分級して対数確率紙にプロットした値を読み取ることによって規定）が $10\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $75\mu\text{m}$ を越えて $700\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $150\mu\text{m}$ を越えて $600\mu\text{m}$ 以下のものである。

【0029】前記多価アミン化合物（B）としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、リジン、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリリジン等が挙げられる。また、ポリエチレンジアミン-ポリエチレングリコールのブロック共重合体、ポリエチレンジアミンの一部のアミノ基にアクリル酸を反応させたもの等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの多価アミン化合物は、1級、2級、3級アミノ基を有するものであり、1級、2級アミノ基を有しているものが好ましい。

【0030】前記多価アミン化合物（B）の分子量は60～200、000であることが好ましく、600～1000、000であることがより好ましい。多価アミン化合物（B）の分子量が60未満であると、反応が不均一となり、物性が向上しにくくなり、一方、200、000を超えると、取り扱い性が悪いため好ましくない。本発明において、前記多価アミン化合物（B）の使用量は、吸水性樹脂粒子（A）に対して0.01～10重量%の範囲が好ましく、0.05～5重量%の範囲がより好ましく、0.1～3重量%の範囲がさらに好ましい。多価アミン化合物（B）の使用量が、0.01重量%未満であると、吸水剤の加圧下吸水倍率等の吸水特性が向上せず、一方、10重量%を超えると、無加圧下吸水倍率が低下する傾向があり、しかも不経済である。

【0031】前記オレフィン性二重結合を有する化合物（C）としては、 α 、 β -不飽和基を有し、好ましくは α 、 β -不飽和共役性基を有し、より好ましくは α 、 β -不飽和カルボニル基を有する化合物であることが、付加反応を起こしやすい点から好ましい。 α 、 β -不飽和カルボニル基としては、特に限定はないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、 α 、 β -不飽和アミド基等が挙げられる。このような α 、 β -不飽和カルボニル基を有する化合物としては、モノ、または、多官能が用いられ、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチルアクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール

ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1，3-ジメタクリロキシプロパン、2，2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【0032】本発明において、前記オレフィン性二重結合を有する化合物（C）の使用量は、吸水性樹脂粒子（A）に対して0.05～10重量%とすることが好ましい。化合物（C）の使用量が、0.05重量%未満であると、吸水性樹脂粒子表面が十分に架橋されないため、加圧下吸水倍率が向上せず、一方、10重量%を超えると、無加圧下吸水倍率が低下する傾向があり、しかも不経済である。

【0033】本発明において、前記多価アミン化合物（B）と前記化合物（C）との割合は、多価アミン化合物（B）/化合物（C）（重量比）＝100/1～1/50とすることが好ましく、より好ましくは50/1～1/20、さらに好ましくは20/1～1/10であるのがよい。前記範囲を外れる場合、付加反応による十分な架橋が得られず、物性が向上しない恐れがある。

【0034】本発明においては、前記吸水性樹脂粒子（A）に、前記多価アミン化合物（B）と前記オレフィン性二重結合を有する化合物（C）とを添加混合して付加反応、好ましくは、マイケル付加反応させる。付加反応において、反応を促進するため触媒を添加することや、圧力をかけても良い。

【0035】また、前記付加反応、好ましくはマイケル付加反応で、吸水性樹脂粒子（A）の表面の少なくとも一部を被覆するコーティング膜を形成する。このとき、付加反応は粒子内部にまで均一に起こっていても良いが、好ましくは、吸水性樹脂粒子（A）の表面もしくはその近傍で反応が起きるようにするのがよい。なお、表面もしくはその近傍とは、具体的には、吸水性樹脂粒子（A）の粒径において粒子表面から内部への深さ（厚み）が好ましくは粒径の1/2以下である部分であり、より好ましくは1/3以下、さらに好ましくは1/10以下である部分である。また、コーティング膜の厚みは、吸水性樹脂粒子（A）に添加する化合物（B）、（C）の添加量や組成、吸水性樹脂粒子（A）の含水率

により制御することができる。例えば、前記多価アミン化合物(B)や前記オレフィン性二重結合を有する化合物(C)の添加量を少なくすること、後述するように水を添加する場合に水の量を少なくすること、多価アミン化合物(B)の分子量を大きくすること、吸水性樹脂粒子(A)の含水率を少なくすること、等でコーティング膜の厚みを薄くすることができる。

【0036】本発明においては、付加反応、好ましくはマイケル付加反応が行われているが、前記多価アミン化合物(B)と前記化合物(C)とのマイケル付加反応の進行は極めて速いため、吸水性樹脂粒子(A)に、多価アミン化合物(B)と前記化合物(C)とを混合する際には、3者をできるだけ速やかに混合することが好ましい。吸水性樹脂粒子(A)、多価アミン化合物(B)および前記化合物(C)の混合方法としては、例えば、

(B)と(C)とを混合した後、直ちに該混合物を吸水性樹脂粒子(A)に噴霧あるいは滴下混合する方法や、あるいは、3者を同時に混合して素早く均一になるようにする方法が挙げられるが、これらに制限されるものではない。なお、付加反応によって形成される前記コーティング膜とは、多価アミン化合物(B)とオレフィン性二重結合を有する化合物(C)との付加体からなる膜である。

【0037】吸水性樹脂粒子(A)に、多価アミン化合物(B)と前記化合物(C)とを混合する際には、さらに水を添加することもできる。この際、使用される水の量は、吸水性樹脂粒子(A)の種類や粒度や含水率に応じて異なるが、吸水性樹脂粒子(A)の固形分100重量部に対し、0.05~10重量部、好ましくは0.1~3重量部の範囲とするのがよい。水の使用量が10重量%を越えると、吸水倍率が低下してしまうことがあり、一方、0.05重量%よりも少ないと、加圧下吸水倍率を向上させることができなくなるおそれがある。なお、水を使用する場合、その添加時期については、表面処理剤(多価アミン化合物(B)および化合物(C))を水に溶かし、その水溶液を添加するようにするか、前記表面処理剤の添加と同時に水を別に添加するか、あるいは、前記表面処理剤の添加後に別に水を添加するか、のいずれかが好ましい。また、水を用いる場合、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

【0038】吸水性樹脂粒子(A)に、多価アミン化合物(B)と前記化合物(C)とを混合する際には、さらに親水性有機溶媒を添加してもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ(ポリ)エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメ

チルスルホキサイド等のスルホキサイド類が挙げられる。有機溶媒を添加する場合、その使用量は、吸水性樹脂粒子(A)の種類や粒度によって異なるが、通常、吸水性樹脂粒子(A)100重量部に対し0~10重量部、好ましくは0~5重量部、より好ましくは0.1~5重量部の範囲とするのがよい。なお、有機溶媒を使用する場合、その添加時期については、表面処理剤(多価アミン化合物(B)および化合物(C))を水と有機溶媒との混合液に溶かし、その混合液を添加するようにするか、前記表面処理剤の添加と同時に有機溶媒を別に添加するか、あるいは、前記表面処理剤の添加後に別に有機溶媒を添加するか、のいずれかが好ましい。

【0039】なお、本発明においては、前記多価アミン化合物(B)および前記化合物(C)を表面処理剤とするものであるが、これらのほかに、さらに、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；

(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等の多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン等の多価アミン化合物；硫酸アルミニウム、(ポリ)塩化アルミニウム等の多価金属；等の従来公知の表面処理剤を併用してもよい。

【0040】前記混合に用いる装置としては、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せるものが好ましく、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーディスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。

【0041】吸水性樹脂粒子(A)に、多価アミン化合物(B)と前記化合物(C)、および必要に応じて水および/または有機溶媒を混合して付加反応させる際の処理時間は、1分~180分が好ましく、3分~120分がより好ましく、5分~100分がさらに好ましい。また、そのときの処理温度は室温(常温)~180℃の範囲が好ましく、室温(常温)~120℃の範囲がより好ましい。

【0042】以上のようにして得られる本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子(A)の表面の少なくとも一部が、多価アミン化合物(B)とオレフィン性二重結合を有する化合物(C)との付加体、好ましくはマイケル付加体からなるコーティング膜で被覆されてなるものである。なお、本発明においては、吸水性樹脂粒子(A)の表面の少なくとも一部が前記コーティング膜で覆われていれば良いのであるが、好ましくは吸水性樹脂粒子(A)の全表面積の80%以上、さらに好ましくは吸水性樹脂粒子(A)の全ての表面が覆われているのがよい。また、

本発明において、前記コーティング膜は、例えば、前記付加体に残存するアミノ基と吸水性樹脂粒子(A)の有するカルボン酸とのアミド化反応や、イオンの結合などによって、吸水性樹脂粒子(A)と、一部結合(架橋)されていても構わない。

【0043】多価アミン化合物(B)と化合物(C)との付加体で構成されるコーティング膜の厚みは、吸水樹脂粒子の粒径の0.02~20%とすることが好ましい。コーティング膜の厚みが0.02%未満であると、加圧下吸水倍率等の吸水特性が向上せず、一方、20%を超えると、無加圧下吸水倍率が極端に低下する傾向がある。なお、コーティング膜の厚みを上記範囲とするには、表面処理溶液(多価アミン化合物(B)と化合物(C)との混合液)中の水分量、水や親水性有機溶媒等の溶剤量を前記の範囲とすればよい。また、前記コーティング膜で覆われた本発明の吸水剤の重量平均粒径は、好ましくは150~600 μ mであり、より好ましくは300~600 μ mである。

【0044】本発明の吸水剤は、吸水性樹脂粒子がコーティング膜で被覆された構造となっているので、加圧下吸水倍率および無加圧下吸水倍率のいずれにも優れるものである。例えば、本発明の吸水剤は、オムツなどの吸収性物品において幼児の体重を考慮した際の加圧量である2.07kPa加圧下の吸水倍率が20g/g以上、より好ましくは25g/g以上であることが好ましい。また、4.83kPa加圧下の吸水倍率は、好ましくは*

無加圧下吸水倍率(g/g)

$$= [(W1(g) - W0(g)) / \text{吸水剤の重量}(g)] - 1$$

(加圧下吸水倍率) 内径60mmのプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製400メッシュの金網(目の大きさ38 μ m)を融着させ、該網上に吸水剤0.9gを均一に散布し、その上に、吸水剤に対して2.07kPaあるいは4.83kPaの荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定装置一式の重量Wa(g)を測定した。

【0049】直径150mmのベトリ皿の内側に直径9*

加圧下吸水倍率(g/g)

$$= (Wb(g) - Wa(g)) / \text{吸水剤の重量}((0.9)g)$$

- 参考例1 -

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度33重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート(エチレングリコール単位の平均繰返し数が9)4.99gを溶解した反応液に、過硫酸ナトリウム2.5gおよびL-アスコルビン酸0.05gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成し

*10g/g以上、より好ましくは17g/g以上である。また、無加圧下の吸水倍率は、好ましくは25g/g以上、より好ましくは30g/g以上である。また、本発明の吸水剤の水可溶分量は40重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。また、重量平均粒径は、前記の範囲である。

【0045】また、本発明の吸水剤は、グルシジル化合物等の皮膚刺激性の強い原料を特に必要としないので、皮膚等への安全性が高く、衛生材料に好適に用いることができるものである。

【0046】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、得られた吸水剤の諸性能は、以下の方法で測定した。

【0047】(無加圧下吸水倍率) 吸水剤0.20gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、25℃の0.9重量%生理食塩水中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250×9.81m/sec²(250G)で3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いずに行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これらW1、W0から、次式に従って無加圧下吸水倍率(g/g)を算出した。

【0048】

*0mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%生理食塩水をガラスフィルターと同じレベルになるように加える。その上に、直径90mmの濾紙を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

【0050】上記測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させる。1時間後、測定装置一式を持ち上げ、その重量Wb(g)を測定する。そして、Wa、Wbから、次式に従って加圧下吸水倍率(g/g)を算出した。

【0051】

たゲルを粉碎しながら、30~80℃で重合を行い、重合が開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(1)を取り出した。

【0052】得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を50メッシュ(目開き300 μ m)の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した後、乾燥物を3段ロールグラニューター(ロールギャップが上から1.0mm/0.45mm/0.25mm)で連続的に粉碎し、吸水性樹脂を得た。

得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き500μm、300μm）でふるい、500～300μmの粒度に分級し、吸水性樹脂粒子（1）を得た。

【0053】－参考例2－

ステンレス製バットに温度計、蓋を備えた反応容器中で、65モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液2000g（単量体濃度35重量%）にポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9）1.97gを溶解した反応液に、5重量%過硫酸ナトリウム水溶液3.24gおよび0.5重量%L-アスコルビン酸水溶液2.92g、5重量%2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩（商品名：V-50、和光純薬工業社製）水溶液3.24g、0.35重量%過酸化水素水溶液3.34gを攪拌しながら添加し、反応液を窒素脱気したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、反応容器の下面を10℃に冷却しながら重合を行い、重合が開始して10分後に発熱のピーク温度（82℃）に達した。その後、反応器の下面を60℃で20分間加熱した後、含水ゲル状架橋重合体（2）を取り出した。

【0054】得られた含水ゲル状架橋重合体（2）をミートチョッパー（平賀製作所社製、2枚ブレード、ダイス径9.5mm）でゲルの径が約5mm以下になるように粉碎した。この粉碎された含水ゲル状架橋重合体

（2）を50メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、170℃で40分間熱風乾燥した後、乾燥物を卓上両用型粉碎機FDS型（株式会社みやこ物産製）で粉碎し、吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き500μm、300μm）でふるい、500～300μmの粒度に分級し、吸水性樹脂粒子（2）を得た。

【0055】－参考例3－

ステンレス製バットに温度計、蓋を備えた反応容器中で、70モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液2000g（単量体濃度39重量%）にポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9）4.33gを溶解した反応液に、20重量%過硫酸ナトリウム水溶液5.33gおよび0.5重量%L-アスコルビン酸水溶液3.20gを攪拌しながら添加し、反応液を窒素脱気したところ、およそ4分後に重合が開始した。そして、反応容器の下面を15℃に冷却しながら重合を行い、重合が開始して16分後に発熱のピーク温度（93℃）に達した。その後、反応器の下面を80℃で20分間加熱した後、含水ゲル状架橋重合体（3）を取り出した。

【0056】得られた含水ゲル状架橋重合体（3）をミートチョッパー（平賀製作所社製、2枚ブレード、ダイス径16mm）でゲルの径が約5mm以下になるように粉碎した。この粉碎された含水ゲル状架橋重合体（3）を50メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、

170℃で40分間熱風乾燥した後、乾燥物を卓上両用型粉碎機FDS型（株式会社みやこ物産製）で粉碎し、吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き850μm、150μm）でふるい、850～150μmの粒度に分級し、重量平均粒子径（D₅₀）が450μmの吸水性樹脂粒子（3）を得た。

【0057】－実施例1－

ポリエチレンイミン（日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。）0.5重量部と、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9：表中では「PEGDA」と略す。）2.6重量部とを混合した後、直ちに、参考例1で得られた吸水性樹脂粒子（1）100重量部を添加した。さらに、水2.0重量部を添加混合して、吸水剤（1）を得た。得られた吸水剤（1）の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0058】－実施例2－

ポリエチレンイミン（日本触媒製、商品名「エボミンSP-200」：分子量10,000：表中では「SP-200」と略す。）の50重量%水溶液6.0重量部と、メチルアクリレート（表中では「MA」と略す。）0.27重量部およびイソプロピルアルコール2.0重量部の混合液とを混合した後、直ちに、参考例1で得られた吸水性樹脂粒子（1）100重量部を添加混合し、80℃の熱風乾燥器中で1時間加熱して、吸水剤（2）を得た。得られた吸水剤（2）の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0059】－実施例3－

ポリエチレンイミン（日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。）0.5重量部と、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9：表中では「PEGDA」と略す。）2.6重量部とを混合した後、直ちに、参考例2で得られた吸水性樹脂粒子（2）100重量部を添加した。さらに、水2.0重量部を添加混合して、吸水剤（3）を得た。得られた吸水剤（3）の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0060】－実施例4－

ポリエチレンイミン（日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。）0.5重量部と、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9：表中では「PEGDA」と略す。）2.6重量部とを混合した後、直ちに、参考例3で得られた吸水性樹脂粒子（3）100重量部を添加した。さらに、水2.0重量部を添加混合して、吸水剤（4）を得た。得られた吸水剤（4）の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0061】-比較例1-

参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(1)を比較吸水剤(1)として、無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を測定した。結果を表1に示す。

【0062】-比較例2-

ポリエチレンイミン(日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。)0.5重量部に、参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(1)100重量部を添加混合し、さらに、水2.0重量部を添加混合して、比較吸水剤(2)を得た。得られた比較吸水剤(2)の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0063】-比較例3-

ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレングコール単位の平均繰り返し単位が9：表中では「PEGDA」と略す。)2.6重量部に、参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(1)100重量部を添加混合し、さらに、水2.0重量部を添加混合して、比較吸水剤(3)を得た。得られた比較吸水剤(3)の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0064】-比較例4-

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた1Lの4つ口フラスコに、参考例1で得られた吸水性樹脂粒子(1)125g、シクロヘキサン400ml、およびエチルセルロース(ハーキュリーズ社製、商品名「エチルセルロースN-100」)0.625gを仕込み、75~80℃に昇温した後、イオン交換水37.5gを加え、30分間還流下、攪拌した。その後、ポリエチレンイミン(日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。)0.25gを水5gに溶解したものを添加し、75~80℃で15分*

*間攪拌した。次いで、架橋剤として、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-512」：表中では「EX-512」と略す。)0.102gを水4gに溶解したものを添加し、75~80℃で1時間還流下で攪拌した。生成したゲルを分別し、減圧下乾燥して、比較吸水剤(4)を得た。得られた比較吸水剤(4)の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0065】-比較例5-

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた1Lの4つ口フラスコに、減圧下で十分に乾燥した吸水性樹脂粒子(4)(日本触媒製、商品名「アクアリックCA-W4」)125g、シクロヘキサン400ml、およびエチルセルロース(ハーキュリーズ社製、商品名「エチルセルロースN-100」)0.625gを仕込み、75~80℃に昇温した後、イオン交換水37.5gを加え、30分間還流下、攪拌した。その後、ポリエチレンイミン(日本触媒製、商品名「エボミンSP-006」：分子量600：表中では「SP-006」と略す。)0.25gを水5gに溶解したものを添加し、75~80℃で15分間攪拌した。次いで、架橋剤として、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-512」：表中では「EX-512」と略す。)0.102gを水4gに溶解したものを添加し、75~80℃で1時間還流下で攪拌した。生成したゲルを分別し、減圧下乾燥して、比較吸水剤(5)を得た。得られた比較吸水剤(5)の無加圧下吸水倍率および加圧下吸水倍率を表1に示す。

【0066】

【表1】

	吸水剤	吸水性樹脂粒子A	多価アミン化合物B	化合物C(または架橋剤)	無加圧下吸水倍率(g/g)	加圧下吸水倍率 (g/g)	
						2.07kPa	4.83kPa
実施例	1 吸水剤(1)	(1)	SP-006	PEGDA	32	28	18
	2 吸水剤(2)	(1)	SP-200	MA	31	27	17
	3 吸水剤(3)	(2)	SP-006	PEGDA	34	29	18
	4 吸水剤(4)	(3)	SP-006	PEGDA	30	28	19
比較例	1 比較吸水剤(1)	(1)	-	-	40	10	8
	2 比較吸水剤(2)	(1)	SP-006	-	40	10	8
	3 比較吸水剤(3)	(1)	-	PEGDA	40	10	8
	4 比較吸水剤(4)	(1)	SP-006	(EX-512)	35	19	8
	5 比較吸水剤(5)	(4)	SP-006	(EX-512)	26	24	14

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、加圧下および無加圧下における吸水倍率に優れ、しかも皮膚等への安全性が高

い、衛生材料に好適な吸水剤およびその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
A 6 1 F	13/53	C 0 8 L	29:04 Z
B 0 1 J	20/26		33:00
	20/30	A 6 1 F	13/18 3 0 7 B
// C 0 8 L	29:04	A 4 1 B	13/02 D
	33:00		

F ターム (参考) 3B029 BA18
 4C003 AA24 GA02
 4C098 AA09 CC03 DD05 DD06 DD13
 DD24 DD25 DD26 DD27 DD28
 DD30
 4F070 AA03 AA26 AA29 AA32 AA33
 AA35 AA37 AB08 AC83 AC84
 CB05 DB03 DC02 DC11
 4G066 AB07D AB09D AC17B AC17C
 AC27D AE06B BA09 BA38
 CA43 DA12 DA13 EA05 FA07
 FA37

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.